

## ⑯特許公報 (B2) 昭55-34415

⑯Int.Cl.<sup>3</sup>  
 G 03 C 1/68  
 G 03 F 7/02  
 //C 08 L 9/00

識別記号 庁内整理番号  
 6791-2H  
 7267-2H  
 6779-4J

⑯⑯公告 昭和55年(1980) 9月 6日  
 発明の数 1

(全5頁)

1

2

## ⑯フレキソ印刷版

⑯特 願 昭50-139541  
 ⑯出 願 昭50(1975)11月19日  
 公開 昭52-64301  
 ⑯昭52(1977)5月27日

⑯発明者 横井清美  
 寝屋川市三井ヶ丘5丁目1番88-  
 303号

⑯出願人 日本ペイント株式会社  
 大阪市大淀区大淀北2丁目1番2  
 号

⑯代理人 弁理士 青山葆 外1名

## ⑯特許請求の範囲

1 結晶性1・2-ポリブタジエン、付加重合性不飽和単量体および付加重合開始剤からなる組成物に、さらにエチレン、ブタジエンおよびイソブレンの少なくとも一つを構成成分とする高分子化合物、および/または側鎖にアルキル基を有し常圧で100℃以上の沸点を有する化合物を、上記組成物100重量部に対して5~150重量部の範囲で添加したことを特徴とする感光性組成物より成るフレキソ印刷版。

## 発明の詳細な説明

本発明は、ゴム弾性を有し、しかも水性インキやアルコール性インキに対して完全な耐溶剤性を有するフレキソ印刷版に関する。

フレキソ印刷は、版材がゴム弾性を必要とする凸版印刷の分野ではあるが、さらに水性インキやアルコール性インキを使用する関係上、これらの溶剤即ち水やアルコール等に対して版が膨潤変形しないことが必要である。かかる観点から従来、フレキソ印刷版としては、写真原版から金属原版を製版して、このものからベークライト母型を作成し、この母型中に生ゴムを流し、加硫させると、いう複雑な工程を経るか、または大きな図柄の場

合には、ゴム板に直接彫刻をしてゴム凸版を作成するという熟練を要する作業によつて製造されていた。かかる複雑で熟練を要する従来技術と異なり、感光性樹脂を利用し、透明画像部を有する写

5 真原版を通じて露光し、直接に光硬化させ、未硬化部を水、アルカリ水、アルコール等で現像することによりフレキソ印刷版とする方法も知られている。この方法においては、現像を水、アルカリ水、アルコール等で実施するため、感光性樹脂と10して自体水溶性、アルカリ可溶性、アルコール可溶性等の樹脂成分を使用するから、作成された画像部の耐水性や耐アルコール性は完全なものでなく、水性インキやアルコール性インキを使用して大量部数を印刷する場合には、膨潤による画像の15質的低下はさけられず、さらに従来知られている感光性樹脂ではゴム弾性がなく、ゴム版の代替としては不充分なものであつた。

本発明者は、かかる従来技術の欠点を改良し、安価にしてしかも容易にフレキソ印刷版を提供する目的のために、結晶性1・2-ポリブタジエン、付加重合性不飽和単量体および付加重合開始剤の組み合せによつて、耐水性や耐アルコール性が良好でしかも優秀なゴム弾性を有するフレキソ印刷版用感光性組成物を完成し、特許出願中である

25 (特願昭50-87902号)(特開昭52-12004号公報)。しかるに、この出願に開示した、結晶性1・2-ポリブタジエン、付加重合性不飽和単量体および付加重合開始剤から成るフレキソ印刷版においては、付加重合性不飽和単量体の光重合反応と結晶性1・2-ポリブタジエンの光架橋反応により光硬化し画像を形成するため、形成された画像部の硬度が高くなりすぎるくらいがあつた。フレキソ印刷においては、被印刷物の素材、形状あるいは使用するインキの特性に従い、種々の硬度の版材が要求されるが、上記出願に開示の組成物において低いゴム硬度のものを得ることができないため、耐水性や耐アルコール性につ

いての優秀な性質が生かされず、フレキソ印刷版としては改良の余地があつた。

ゴム硬度を下げるのに、一般的に軟化剤や可塑剤を加えることは常套手段であるが、本発明の如きフレキソ印刷版としての製版性能や印刷性能、即ち解像力、再現性等が良好でゴム弾性があり、耐水性、耐アルコール性等が要求されるものにとつては、すべての軟化剤や可塑剤を使用することはできない。さらに、本発明においては特殊な結晶性1・2-ポリブタジエンを使用している関係上、該1・2-ポリブタジエンとの相溶性の良好なものでなければ使用できない。本発明者はかかる観点より銳意研究を進めた結果、上記三成分にさらに、エチレン、ブタジエンおよびイソブレンの少なくとも一つを構成成分とする高分子化合物、および/または側鎖にアルキル基を有し常圧で100℃以上の沸点を有する化合物を、上記三成分より成る組成物100重量部に対して5~150重量部の範囲で組み合せ使用することによつて、得られるフレキソ印刷版の硬度を自由に調節できることを見出して、本発明を完成するに至つた。

本発明をさらに詳しく説明すると、本発明のフレキソ印刷版に使用される感光性組成物は、結晶性1・2-ポリブタジエン、それと均一混和可能な付加重合性不飽和単量体および付加重合開始剤にさらに、エチレン、ブタジエンおよびイソブレンの少なくとも一つを構成成分とする高分子化合物、および/または側鎖にアルキル基を有し常圧で100℃以上の沸点を有する化合物から成る。

上記結晶性1・2-ポリブタジエンとしては、結晶化度10~30%、1・2-結合構造含量70%以上好ましくは80%以上、平均分子量10000~30000のものを使用することが出来る。なお本発明に云う結晶化度とは特開昭49-82737号公報に記載の定義と測定法によつた。結晶化度10~30%の1・2-ポリブタジエンは溶融温度65~110℃以上であり、この溶融温度は比較的の低温であるため、この温度での溶融成型中に付加重合性不飽和単量体の熱重合は起らす、容易にシート成型可能である。

上記結晶性1・2-ポリブタジエンと均一混和可能な付加重合性不飽和単量体としては、アクリル酸またはメタクリル酸と炭素数4~20のアル

キルアルコールとのエステル化合物が挙げられる。その具体例としては、ブチル(メタ)アクリレート、ブチルジ(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、1・6-ヘキシルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、ネオペンチルジ(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等がある。これらの不飽和単量体は、1種または2種以上を混合して使用することができる。上記した不飽和単量体以外の一般的な不飽和単量体、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N・N'-メチレンビスアクリルアミド等は、それ自体では上記した結晶性1・2-ポリブタジエンと均一に相溶し得ないから、これら単独では使用不可能であるが、上記した結晶性1・2-ポリブタジエンと均一混和可能な不飽和単量体と混合して均一に相溶し得る範囲内で使用することは、何ら支障はない。これらの付加重合性不飽和単量体は、上記結晶性1・2-ポリブタジエン100重量部に対して5~300重量部の範囲内で使用可能であるが、この両者を配合しあらかじめシート状に成型するためには5~150重量部の範囲が好ましい。

上記付加重合開始剤としては、ベンゾインおよびベンゾインのアルキルエーテル、好ましくはアルキル部分が1~8個の炭素原子から構成されているエーテルを用いる。ベンゾインアルキルエーテルは約100℃以下においては、熱分解反応を起さず、感光性組成物のシート成型時にいわゆる暗反応、即ち熱による硬化(不溶化)する現象を起さず、かつ本発明の樹脂成分と組み合せた場合感度が著しく高いため有用である。アルキルエーテルのアルキル基の種類としては、メチル、エチル、イソブロビル、n-オクチル、オクチル等が挙げられる。かかる付加重合開始剤の使用量は、結晶性1・2-ポリブタジエン100重量部に対して0.025~30重量部、好ましくは0.1~

15 重量部の範囲である。なお、一般的の光重合反応において感光性を向上させるために上記付加重合開始剤のはかにアントラセン、p-ジニトロベンゼン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、9-アントラニルアルデヒド、ベンゾフェノン、ベンジル、p-p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、1·2-ベンズアントラキノン、1·2-ナフトキノン、4-ナフトキノン等の増感剤の併用も可能ではあるが、本発明組成物の必須な成分ではない。

上記エチレン、ブタジエンおよびイソブレンの少なくとも一つを構成成分とする高分子化合物としては、例えばステレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリイソブレンゴム、エチレン・プロピレンターポリマー、エチレン・酢酸ビニルコポリマー等であり、これらはいずれも上記結晶性1·2-ポリブタジエンと相溶性が良好である。また、かかる成分はそれ自体光硬化性能を有しないが、上記結晶性1·2-ポリブタジエンと付加重合性不饱和单量体の光硬化反応に対しては何ら支障をきたさないので、硬度を調整するのに効果的である。これらのゴム弹性を有する高分子化合物と併用して、あるいは独立して使用される硬度調整のための成分として使用できる。上記側鎖にアルキル基を有し常圧で100℃以上の沸点を有する化合物としては、ジアルキルフタレート類(例えばジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソデシルフタレート等)、ジアリキルアジペート類(例えばジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート等)、トリアルキルトリメリテート類(例えばトリオクチルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテート等)、アルキルビニルエーテル類(例えばオクチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等)が挙げられる。これらの化合物は単に硬度を低下させる可塑剤としての役割をはたすものであり、上記結晶性1·2-ポリブタジエンの有するゴム弹性に対しては何らの支障をもきたさない。さらに、これらの成分は上記結晶性1·2-ポリブタジエンとの相溶性が良好である。上記し

たゴム弹性を有する高分子化合物や側鎖にアルキル基を有し常圧で100℃以上の沸点を有する化合物は、1種または2種以上を混合して使用することができる。かかる成分は、上記した結晶性1·2-ポリブタジエン、付加重合性不饱和单量体および付加重合開始剤の混合物100重量部に対して5~150重量部、好ましくは10~100重量部の範囲内で使用することができ、フレキソ印刷版として要求されるゴム硬度に応じて適宜決定10 されてよい。

上記した成分以外に、熱重合防止剤として例えばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、t-ブチルカテコール、2·6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール等や、感光度の調整、波長選択性15 の改良、ハレーション防止等の目的でエオシン、ローズベンガル、メチルバイオレット、メチレンブルー、マラカイトグリーン等の染料等を任意の割合で配合することも可能である。さらに、体质顔料、ガラス繊維等の通常の充填材の添加も可能20 である。

上記した結晶性1·2-ポリブタジエン、付加重合性不饱和单量体、付加重合開始剤、およびエチレン、ブタジエンおよびイソブレンの少なくとも一つを構成成分とする高分子化合物および/または側鎖にアルキル基を有し常圧で100℃以上の沸点を有する化合物から成る感光性組成物をシート状に成型し、フレキソ印刷版を作成するには、加圧ニーダーにて上記成分を加熱下で混合した後、カレンダーロールあるいはプレス機等でシート状25 に成型する。シートの厚さは0.1~1.0mmの範囲で適宜に選定されてよい。これらのシートは、ポリエステル、ナイロン、合成ゴム等のシートを支持体として接着して使用することもできるし、厚手の場合には支持体なしに使用することも可能である。このようにして得られたシートから印刷版を作成するには、該シートと原稿のネガチブを真空焼粧内で密着させ、高圧水銀灯、アーク灯、ケミカルランプ等で露光し、ネガチブの透明部に相当する部分を光硬化させる。しかる後ネガチブを取り除き、未露光部をベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類やクロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類等で溶解除去する。溶解除去する方法には、版面を上記溶剤中で

7

プリッシングするか、版面上に上記溶剤をスプレーする等の一般的な方法がとられる。溶出終了の版は乾燥させた後、全面をさらに高圧水銀灯等にて後露光させると容易に版が仕上がる。このようにして仕上がったフレキソ印刷版は、画像のエッジがシヤープであり、水性インキやアルコール性インキに対して何らの変化をきたさず、充分なゴム弾性とゴム硬度を有するものである。

以下実施例に従い詳細に説明する。部は重量部を示す。

## 実施例 1

結晶性 1・2-ポリブタジエン(日本合成ゴム株式会社製品「JSR RB 810」) 100 部  
結晶化度 15% 1・2-結合構造 88%、数平均分子量約 110000

ネオベンチルグリコールジメタクリレート 20 部

ベンゾインイソプロピルエーテル 3 部

ポリインブレンゴム(日本合成ゴム株式会社製品「JSR IR 2200」) 100 部  
p-メトキシフェノール 0.05 部

上記成分のうち、結晶性 1・2-ポリブタジエンとポリイソブレンゴムを加圧ニーダーに入れ、温度 100°C で 30 分間混合した後、あらかじめベンゾインイソプロピルエーテルと p-メトキシフェノールをネオベンチルグリコールジメタクリレートに溶解した溶液をさらに加えて 5 分間混合する。均一に混合された組成物をプレス機を用いてシート状に成型する。成型に際しては該組成物の上下に砂目立処理を施したポリエチレンシートをおき、2 mm のスペーサーを使用する。温度 140°C、圧力 1.0 kg/cm<sup>2</sup> の条件のもとに約 50 秒間プレスし、冷却すると厚さ 2 mm のシートが得られる。このようにして得られたシートの一方のポリエチレンシートをはがし、原稿のネガチブを真空焼却炉内にて密着させ、8.0 cm の距離から 5 分間高圧水銀灯にて露光する。露光終了後ネガチブをはずし、2 kg/cm<sup>2</sup> の圧力でキシレンを版面に 4 分間吹きつけると、約 7.0 μ の深度のレリーフ画像が得られた。溶出終了後ドライヤーにて乾燥し、再度版全面を高圧水銀灯にて 3 分間露光する

ことによりレリーフ印刷版が得られた。得られた版は原稿に忠実な画像であり、硬度はゴム硬度計で 52 度であり、充分なゴム弾性を有したフレキソ印刷版であつた。

## 実施例 2

結晶性 1・2-ポリブタジエン(日本合成ゴム株式会社製品「JSR RB 810」) 100 部  
結晶化度 15% 1・2-結合構造 88%、数平均分子量約 110000

ネオベンチルグリコールジメタクリレート 10 部

ジイソデシルフタレート 4.5 部

ベンゾインイソプロピルエーテル 3 部

p-メトキシフェノール 0.05 部

上記成分を加圧ニーダーにて 100°C で混合し、実施例 1 と同様に処理すると、ゴム硬度 58 度のフレキソ印刷版が得られた。

## 実施例 3

結晶性 1・2-ポリブタジエン(日本合成ゴム株式会社製品「JSR RB 810」)、結晶化度 15% 1・2-結合構造 88%、数平均分子量約 110000

ネオベンチルグリコールジメタクリレート 20 部

ベンゾインイソプロピルエーテル 3 部

p-メトキシフェノール 0.05 部

上記成分に第 1 表に示す成分を加え、実施例 1 と同様に処理してフレキソ印刷版を得た。その結果を第 1 表に併記する。

第 1 表から明らかのように、結晶性 1・2-ポリブタジエン、ネオベンチルグリコールジメタクリレートおよびベンゾインイソプロピルエーテルから成るフレキソ印刷版(No.1)は高い硬度を示すのに対して、本発明の印刷版(No.2~9)は他の特性を低下させることなく低い硬度を有する。硬度を 40~50 度と比較的大きく低くした場合には、解像力の若干の低下が認められるが、実際の使用上からは 1.0~0.5 線の解像力においても問題はない。

8

ことによりレリーフ印刷版が得られた。得られた版は原稿に忠実な画像であり、硬度はゴム硬度計で 52 度であり、充分なゴム弾性を有したフレキソ印刷版であつた。

## 実施例 2

結晶性 1・2-ポリブタジエン(日本合成ゴム株式会社製品「JSR RB 810」) 100 部  
結晶化度 15% 1・2-結合構造 88%、数平均分子量約 110000

ネオベンチルグリコールジメタクリレート 10 部

ジイソデシルフタレート 4.5 部

ベンゾインイソプロピルエーテル 3 部

p-メトキシフェノール 0.05 部

上記成分を加圧ニーダーにて 100°C で混合し、実施例 1 と同様に処理すると、ゴム硬度 58 度のフレキソ印刷版が得られた。

## 実施例 3

結晶性 1・2-ポリブタジエン(日本合成ゴム株式会社製品「JSR RB 810」)、結晶化度 15% 1・2-結合構造 88%、数平均分子量約 110000

ネオベンチルグリコールジメタクリレート 20 部

ベンゾインイソプロピルエーテル 3 部

p-メトキシフェノール 0.05 部

上記成分に第 1 表に示す成分を加え、実施例 1 と同様に処理してフレキソ印刷版を得た。その結果を第 1 表に併記する。

第 1 表から明らかのように、結晶性 1・2-ポリブタジエン、ネオベンチルグリコールジメタクリレートおよびベンゾインイソプロピルエーテルから成るフレキソ印刷版(No.1)は高い硬度を示すのに対して、本発明の印刷版(No.2~9)は他の特性を低下させることなく低い硬度を有する。硬度を 40~50 度と比較的大きく低くした場合には、解像力の若干の低下が認められるが、実際の使用上からは 1.0~0.5 線の解像力においても問題はない。

(5)

特公 昭55-34415

9

10

また、耐アルコール性についても1~2%の重量増減が認められるが、これは測定誤差範囲内である。アルコール性インキに対する版の耐抗性は充てん、アルコール浸漬後の版にはベタつきその他の部分なものである。

第一表

No	添加成分(部)					フレキソ印刷版の特性		
	IR ①	EPT ②	DIDP ③	DHP ④	SVE ⑤	解像力	硬度⑥	耐アルコール性⑦
1	0	0	0	0	0	133線	90度	0%
2	50	0	0	0	0	133	75	0
3	75	0	0	0	0	133	64	0.3
4	100	0	0	0	0	133	52	1
5	100	0	30	0	0	100	40	0.8
6	0	50	0	0	50	100	48	-2
7	0	0	30	0	20	133	60	-1
8	0	0	0	40	0	133	68	-0.5
9	0	0	0	0	40	100	55	-1.5

注 ①: ポリイソブレンゴム

②: エチレン・プロピレンターポリマー

③: ジイソデシルフタレート

④: ジヘキシルフタレート

⑤: ステアリルビニルエーテル

⑥: ショアーA硬度計による測定値

⑦: 20時間メタノールに浸漬した前後の重量変化率